

WATER REPELLENT POROUS SILICA AND ITS PRODUCTION METHOD AND APPLICATION

Patent number: JP2002293529

Publication date: 2002-10-09

Inventor: TAKAMURA KAZUO; OKABE AKIHIRO; KUBOTA TAKESHI; KURANO YOSHITO; MURAKAMI MASAMI

Applicant: MITSUI CHEMICALS INC

Classification:

- international: C01B33/12; H01L21/316; H01M4/86

- european:

Application number: JP20010126376 20010424

Priority number(s):

Also published as:



JP2002293529 (A)

Abstract of JP2002293529

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide water repellent porous silica film having uniform, fine pores capable of applying to photofunctional materials and electrofunctional materials, and to provide the production method and the application.

SOLUTION: The synthesized water repellent porous silicon film is composed of a silicon skeleton with covalent bonding fluorine atoms and has uniform fine pores whose alkali metal content is 10 ppb or less.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-293529
(P2002-293529A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	A 4 G 0 7 2
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G 5 F 0 5 8
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	B 5 H 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-126376 (P2001-126376)
(22) 出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)
(31) 優先権主張番号 特願2000-130533 (P2000-130533)
(32) 優先日 平成12年4月28日 (2000.4.28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2001-14578 (P2001-14578)
(32) 優先日 平成13年1月23日 (2001.1.23)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 高 村 一 夫
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内
(72) 発明者 岡 部 晃 博
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内
(74) 代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水性多孔質シリカ、その製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】 光機能材料や電子機能材料に応用可能な均一な細孔を有する撥水性多孔質シリカフィルム、その製造方法および用途を提供すること。

【解決手段】 フッ素原子が共有結合により固定化されているシリカ骨格からなり、アルカリ金属含有量が10ppb以下である均一な細孔を有する撥水性多孔質シリカフィルムを合成する。

【効果】 均一な細孔を持つ撥水性多孔質シリカフィルム、その製造方法および用途を提供することが可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ骨格内にフッ素原子が共有結合により固定化されており、アルカリ金属含有量が10ppb以下であることを特徴とする均一な細孔を有する撥水性多孔質シリカ。

【請求項2】 シリカ骨格内のフッ素含有率が0.3重量%から15.0重量%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の撥水性多孔質シリカ。

【請求項3】 多孔質シリカの細孔の平均細孔径が1.3nm~10nmの範囲であり、X線回折法により六方晶系の周期的な結晶構造を有することを特徴とする請求項1または2に記載の撥水性多孔質シリカ。

【請求項4】 平均細孔径が1.3nm~10nmの範囲であり、不規則な配列の結晶構造を有することを特徴とする請求項1または2に記載の撥水性多孔質シリカ。

【請求項5】 一般式 $(ZO)_3SiR$ [式中、Zはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基を示し、Rはフッ素原子、 $(CH_2)_a(CF_2)_b(O(CF_2)_c)_dX$ (式中、Xはフッ素原子、 OCF_3 、 $OCF(CF_3)_2$ 、 $OC(CF_3)_3$ 、アルキル基、フェニル基を示し、 $a=0\sim3$ 、 $b=0\sim3$ 、 $c=1\sim3$ 、 $d=0\sim3$ である。)、 $C_6H_5F_{(6-e)}$ (式中、 $e=0\sim4$ である。)] で表されるフッ素含有トリアルコキシシラン類と、テトラアルコキシシラン類とを酸性下で部分的に加水分解し、次いで界面活性剤を混合した溶液を乾燥し、焼成あるいは抽出する工程を含むことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の撥水性多孔質シリカの製造方法。

【請求項6】 乾燥を噴霧乾燥で行うことを特徴とする請求項5に記載の撥水性多孔質シリカの製造方法。

【請求項7】 フッ素含有トリアルコキシシラン類がトリエトキシフルオロシランであることを特徴とする請求項5または6に記載の撥水性多孔質シリカの製造方法。

【請求項8】 テトラアルコキシシラン類がテトラエトキシシランであることを特徴とする請求項5または6に記載の撥水性多孔質シリカの製造方法。

【請求項9】 フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル比が0.01~1.2の範囲であることを特徴とする請求項5または6に記載の撥水性多孔質シリカの製造方法。

【請求項10】 界面活性剤のモル数がフッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル数の和に対して、0.003~1倍の範囲であることを特徴とする請求項5または6に記載の撥水性多孔質シリカの製造方法。

【請求項11】 界面活性剤が、一般式 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ (式中、nは8~24までの整数であり、Xはハロゲン化物イオン、 HSO_4^- または有機アニオンである。) で表されるアルキルアンモニウム塩である請

求項5または6に記載の撥水性多孔質シリカの製造方法。

【請求項12】 界面活性剤がポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物である請求項5または6に記載の撥水性多孔質シリカの製造方法。

【請求項13】 請求項1~4のいずれかに記載の撥水性多孔質シリカからなるフィルム。

【請求項14】 厚さが0.01μmから2.0mmの範囲であることを特徴とする請求項13に記載のフィルム。

【請求項15】 請求項13または14に記載のフィルムからなる層間絶縁膜。

【請求項16】 一般式 $(ZO)_3SiR$ [式中、Zはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基を示し、Rはフッ素原子、 $(CH_2)_a(CF_2)_b(O(CF_2)_c)_dX$ (式中、Xはフッ素原子、 OCF_3 、 $OCF(CF_3)_2$ 、 $OC(CF_3)_3$ 、アルキル基、フェニル基を示し、 $a=0\sim3$ 、 $b=0\sim3$ 、 $c=1\sim3$ 、 $d=0\sim3$ である。)、 $C_6H_5F_{(6-e)}$ (式中、 $e=0\sim4$ である。)] で表されるフッ素含有トリアルコキシシラン類と、テトラアルコキシシラン類とが酸性下で部分的に加水分解され、次いで界面活性剤が混合されたことを特徴とする撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液。

【請求項17】 フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル比が0.01~1.2の範囲であることを特徴とする請求項16に記載の撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液。

【請求項18】 界面活性剤のモル数がフッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル数の和に対して、0.003~1倍の範囲であることを特徴とする請求項16に記載の撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液。

【請求項19】 界面活性剤が、一般式 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ (式中、nは8~24までの整数であり、Xはハロゲン化物イオン、 HSO_4^- または有機アニオンである。) で表されるアルキルアンモニウム塩である請求項16に記載の撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液。

【請求項20】 界面活性剤がポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物である請求項16に記載の撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、触媒担体、吸着剤、光機能材料、電子機能材料などに応用できる均一なメソ細孔を持った撥水性多孔質シリカ、その製造方法およびこの撥水性多孔質シリカの用途に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】均一なメソ細孔を持つ多孔質の無

機化合物は、従来のゼオライト等の酸化物に比べ、大きい細孔を持ち、触媒担体、分離吸着剤、燃料電池、センサーへ利用が検討されている。このような均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造方法に関しては、有機化合物を利用した無機物の構造制御を利用した方法が、新規な形状、構造を有する酸化物が得られるため注目されている。特に有機化合物と無機化合物の自己組織化を利用することで合成される均一なメソ細孔を持つ酸化物は、従来のゼオライト等の酸化物に比べ、高い細孔容積、表面積を持つことが知られている。

【0003】有機化合物と無機化合物の自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造方法としては、たとえばWO-91/11390号公報には、シリカゲルと界面活性剤などを密封した耐熱性容器内で水熱合成することにより製造する方法が記載されており、また、Bull. Chem. Soc. Jp. 誌1990年63巻988頁には、層状ケイ酸塩の一種であるカネマイトと界面活性剤とのイオン交換により製造する方法が記載されている。

【0004】一方、この均一なメソ細孔を持つ酸化物は、その高い細孔容積と表面積のために吸湿し易いという欠点も併せ持っている。すなわち、前記のようにして製造された均一なメソ細孔を持つ酸化物は、高い細孔容積を持ち、細孔表面に多数の水酸基が存在するため、吸湿性が大きく、吸着水によって構造が変化し、細孔の周期的な構造が崩壊する。

【0005】この吸湿性を改善する多くの特許も出されている。たとえば、特開昭56-14413号公報には、原料に有機ハロゲン化ケイ素化合物を用いて、有機溶媒中で SiO_2 と反応させることにより、撥水化出現を述べているが、この場合、有機基が SiO_2 に撥水性を付与している。シリカ、およびシリカゲルの表面処理として、特開昭58-181715号公報には、有機ハロゲン化シランおよび水蒸気による処理が記載され、特開昭61-295226号公報には、シリコンなどによる処理が記載され、特開平02-59415号公報には、疎水性有機基との結合が記載され、特開平02-107502号公報には、水存在下でのフッ素化剤との処理が記載され、特開平07-196342号公報には、アルコキシシランの水系溶液に NH_4F を添加した溶液に基板を浸せきすることによる処理が記載され、特開平08-157643号公報、特開平09-242717号公報、特開平10-25427号公報、特開平10-140047号公報には、フッ素含有有機ケイ素化合物を表面処理剤として無機酸化物を処理することが記載されており、これらの方法は、いずれもシリカの吸湿性を改善している。

【0006】また、EP0799791号公報には、エポキシ基を持つシリコンオイル、アミノ基を持つアミン化合物による表面処理が記載され、中国特許第1072

654号公報には、アミンやピロリデンを用いた処理が記載され、米国特許第4164509号明細書には、スルホン酸処理が述べられている。また、特開平6-92621号公報には、テトラエトキシシランを加水分解して基板に被覆する処理が記載され、米国特許第4569833号明細書には、 SiF_4 を、米国特許第4054689号明細書には、HFのガスを接触させて撥水性を高める処理が記載されている。

【0007】しかしながら、これらはいずれもシリカの表面処理であり、多孔質シリカの細孔内表面を均一に処理することは困難である。また、水中での処理は細孔構造を崩壊させる、あるいは、有機物での処理は耐熱性が低い、あるいは、ガス接触によるF処理では一時的な効果しか得られないなど、多孔質材料の吸湿性を改善する方法としては、光機能材料や電子機能材料への応用を考慮すれば、十分とは言えなかった。

【0008】Materials Letters 42 (2000) P. 102-107では、シリカを苛性ソーダで溶解した中にHF溶液を滴下して、水熱合成により均一な細孔を持つ撥水性の多孔質シリカの製造方法が示されている。しかしながら、この方法では、生成した多孔質シリカをフィルムにすることはできない。また、シリカ中に残存するNaは光機能材料や電子機能材料への応用の妨げとなる。

【0009】一方、ごく最近、均一なメソ細孔を持つ酸化物からなるフィルムが開示され、光機能材料や電子機能材料への応用の期待が高まってきている。たとえば、Nature誌1996年379巻703頁には、テトラアルコキシシランと界面活性剤とからなる溶液中に雲母板を入れ、雲母表面にフィルムを製造する方法が記載され、Nature誌1996年381巻589頁には、テトラアルコキシシランと界面活性剤とからなる溶液の液面にフィルムを製造する方法が記載され、Science誌1996年273巻768頁には、テトラアルコキシシランを含む油層と界面活性剤を含む水層との界面でフィルムを製造する方法が記載されている。ただし、これらの方法はフィルムの製造に長時間を要し、フィルムと同時に多量の粉体を副生してしまうため工業的に問題があった。

【0010】さらに、特開平9-194298号公報には、テトラアルコキシシランと界面活性剤とからなる溶液を、基板に塗布して細孔が規則正しく配列したフィルムを製造する方法が開示された。また、WO-99/37705号公報には、界面活性剤を両親媒性のブロックコポリマーにすることによって細孔を大きくしたフィルムの製造方法も開示されている。これらの方法では、短時間でフィルムを製造できるため工業的に有用である。しかしながら、これらの均一な細孔を有する多孔質フィルムは、いずれも先に述べた吸湿性のため、次第に構造の変化や細孔の周期的な構造の崩壊により、導電性が高

くなるなど、光機能材料や電子機能材料として応用するには問題があった。そのため、撥水性の高い、均一な細孔を持つフィルムの出現が強く望まれていた。

【0011】

【発明の目的】本発明は、光機能材料や電子機能材料に応用可能な均一な細孔を有する撥水性多孔質シリカ、シリカフィルム、該シリカ形成用の前駆体溶液、その製造方法、および用途を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係る撥水性多孔質シリカは、シリカ骨格内にフッ素原子が共有結合により固定化されたシリカ骨格からなる均一な細孔を有する撥水性多孔質シリカであり、アルカリ金属含有量が10ppb以下であることを特徴とする。

【0013】このようなシリカ骨格内のフッ素含有率は0.3重量%から15.0重量%の範囲であることが好ましい。前記多孔質シリカの細孔の平均細孔径は1.3nm~10nmの範囲にあり、X線回折法により六方晶系の周期的な結晶構造を有することが好ましい。また、平均細孔径は1.3nm~10nmの範囲にあり、不規則な配列の結晶構造を有することも好ましい。

【0014】本発明に係るシリカ骨格内にフッ素原子が共有結合により固定化されたシリカ骨格からなる均一な細孔を有する撥水性多孔質シリカの製造方法は、一般式

$(ZO)_3SiR$ [式中、Zはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基を示し、Rはフッ素原子、 $(CH_2)_a(CF_2)_b(O(CF_2)_c)_dX$ (式中、Xはフッ素原子、 OCF_3 、 $OCF(CF_3)_2$ 、 $OC(CF_3)_3$ 、アルキル基、フェニル基を示し、 $a=0\sim3$ 、 $b=0\sim3$ 、 $c=1\sim3$ 、 $d=0\sim3$ である。)、 $C_6H_eF_{(6-e)}$ (式中、 $e=0\sim4$ である。)] で表されるフッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類とを酸性下で部分的に加水分解し、次いで界面活性剤を混合した溶液を乾燥後、界面活性剤を除去する工程を含むことを特徴とする。

【0015】前記の乾燥は、目的とする撥水性多孔質シリカが粉体の場合には噴霧乾燥で行うことができる。フッ素含有トリアルコキシシラン類は、トリエトキシフルオロシランであることが好ましい。テトラアルコキシシラン類は、テトラエトキシシランであることが好ましい。

【0016】フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル比が0.01~1.2の範囲であることが好ましい。界面活性剤のモル数がフッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル数の和に対して、0.003~1倍の範囲であることが好ましい。界面活性剤は、一般式 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3$ X (式中、 n は8~24までの整数であり、Xはハロゲ

ン化物イオン、 HSO_4^- または有機アニオンである。) で表されるアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。

【0017】また、界面活性剤は、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物であることも好ましい。本発明に係るフィルムは、前記撥水性多孔質シリカからなるフィルムである。該撥水性多孔質シリカフィルムは、厚さが0.01μmから2.0mmの範囲にあることが好ましい。

【0018】前記撥水性多孔質シリカフィルムは、層間絶縁膜に使用することができる。さらに本発明に係る前駆体溶液は、前記撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液である。該撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液は、一般式 $(ZO)_3SiR$ [式中、Zはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基を示し、Rはフッ素原子、 $(CH_2)_a(CF_2)_b(O(CF_2)_c)_dX$ (式中、Xはフッ素原子、 OCF_3 、 $OCF(CF_3)_2$ 、 $OC(CF_3)_3$ 、アルキル基、フェニル基を示し、 $a=0\sim3$ 、 $b=0\sim3$ 、 $c=1\sim3$ 、 $d=0\sim3$ である。)、 $C_6H_eF_{(6-e)}$ (式中、 $e=0\sim4$ である。)] で表されるフッ素含有トリアルコキシシラン類と、テトラアルコキシシラン類とが酸性下で部分的に加水分解され、次いで界面活性剤が混合されたことを特徴とする。

【0019】前記撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液においては、フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル比が0.01~1.2の範囲であることが好ましい。また、前記撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液においては、界面活性剤のモル数はフッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル数の和に対して、0.003~1倍の範囲であることが好ましい。

【0020】前記撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液に用いられる界面活性剤は、一般式 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ (式中、 n は8~24までの整数であり、Xはハロゲン化物イオン、 HSO_4^- または有機アニオンである。) で表されるアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。また、前記撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液に用いられる界面活性剤は、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物であることも好ましい。

【0021】

【発明の具体的説明】以下、本発明をより具体的に説明する。フッ素原子が共有結合により固定化されたシリカ骨格からなる均一な細孔を有する撥水性多孔質シリカを製造するには、まず、フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類との加水分解反応を行う。

【0022】この加水分解反応により、フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類が共結

合し、撥水性を発現するフッ素原子がシリカフィルムの母体となる共重合体中に高分散化および固定化される。この加水分解はpH1~4の範囲で行うことが望ましい。pH調製剤としては、酸であればいずれのものも使用可能であり、たとえば、塩酸、臭化水素酸、硝酸、硫酸等が挙げられる。

【0023】フッ素含有トリアルコキシシラン類としては、トリメトキシフルオロシラン、トリエトキシフルオロシラン、トリイソプロポキシフルオロシラン、トリブトキシフルオロシラン等が挙げられる。特にトリエトキシフルオロシランの使用が好ましい。また、これらのフッ素含有トリアルコキシシラン類は1種単独でまたは2

種以上の組み合わせで使用できる。
【0024】また、テトラアルコキシシラン類としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブチルシラン等が挙げられる。特に、テトラエトキシシランの使用が好ましい。加水分解はフッ素含有トリアルコキシシラン類、テトラアルコキシシラン類、pH調製剤および水などによって行うが、添加する水の量はアルコキシシラン1モル

当たり、好ましくは0.5~20モルの範囲であり、室温で数分~5時間程度行うことが望ましい。
【0025】この時に溶媒を共存させて行うこともできる。使用可能な溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール等の1級アルコール、2-プロパノール、2-ブタノール等の2級アルコール、ターシャリーブチルアルコール等の3級アルコール、アセトン、アセトニトリル等が挙げられる。溶媒は1種単独でまたは2種以上の組み合わせで使用できる。

【0026】また、フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類とのモル比を変えることにより、シリカ骨格内に固定化できるフッ素原子の量を変えることができる。シリカ骨格内のフッ素含有率は、元素分析によって測定することができる。シリカ骨格内のフッ素含有率は、0.3~15.0重量%の範囲にあることが好ましいが、0.3~10.0重量%の範囲がより好ましく、0.5~7.0重量%の範囲が特に好ましい。

【0027】結晶構造は、X線回折法により確認することができ、六方晶系の周期的な結晶構造を有し、細孔の大きさが揃っている撥水性多孔質シリカを得るためには、フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類とのモル比は0.01~1.2の範囲にあることが好ましいが、0.01~0.5の範囲がより好ましく、特に0.05~0.3の範囲が好ましい。この範囲より小さいと、撥水性の効果が得られず、また、この範囲より大きいと細孔の大きさは不揃いとなり、六方晶系の周期的な結晶構造を形成できないことがある。また、上記の範囲内であっても配列が短期的に変わるためにミクロ的には六方晶系の周期的な結晶構造を形成していてもX線回折でははっきりしたピークが得られない、いわゆる不規則な配

列の結晶構造も製造条件によっては得られるが、この場合でも、細孔の大きさは揃っており、均一な細孔を有している。

【0028】また、アルカリ金属は、微量でもシリカ中に存在すれば電子機能材料への応用の妨げとなるため、シリカ中には可能な限り含まれないようにすることが望ましい。具体的には、前記撥水性多孔質シリカ中のアルカリ金属の含有量は10ppb以下であることが好ましい。アルカリ金属の影響は、通常、膜などに成型して電気特性を測定することにより判断できる。

【0029】フッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類との加水分解反応後、界面活性剤を添加し好ましくは数分~5時間程度攪拌することによって、撥水性多孔質シリカ形成用の前駆体溶液を得ることができる。界面活性剤としては、通常、長鎖アルキル基および親水基を有する化合物を使用することが望ましい。長鎖アルキル基としては、炭素原子数8~24のものが好ましい。また、親水基としては、たとえば、4級アンモニウム塩、アミノ基、ニトロソ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等が挙げられる。具体的には、一般式 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ (式中、nは8~24の整数であり、Xはハロゲン化物イオン、 HSO_4^- または有機アニオンである。) で表されるアルキルアンモニウム塩の使用が好ましい。

【0030】また、使用する界面活性剤とアルコキシシラン類とのモル比を変えることにより、得られる撥水性多孔質シリカの結晶構造を制御することができる。界面活性剤がアルキルアンモニウム塩の場合には、界面活性剤のモル数はフッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類のモル数の和に対して、0.03~1倍の範囲が好ましく、0.05倍~0.2倍の範囲がより好ましい。この範囲より界面活性剤が少ないと、自己組織化に寄与できない過剰なシリカが混在し、多孔質性が著しく低下する。また、この範囲より界面活性剤が過剰であると、均一な細孔を有する六方晶系の周期的な結晶構造を形成できず、焼成によって構造が崩壊するなどの不都合がある。

【0031】また、界面活性剤として、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物も使用することができる。ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピ

レングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

【0032】界面活性剤が、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物の場合には、界面活性剤のモル数はフッ素含有トリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類とのモル数の和に対して、0.003～0.05倍の範囲が好ましく、0.005倍～0.03倍の範囲がより好ましい。この範囲より界面活性剤が少ないと、自己組織化に寄与できない過剰なシリカが混在し、多孔質性が著しく低下することがある。また、この範囲より界面活性剤が過剰であると、均一な細孔を有する六方晶系の周期的な結晶構造を形成できず、界面活性剤除去によって構造が崩壊するなどの不都合がある。

【0033】界面活性剤の添加は、固体の状態でも、溶媒あるいはアルコキシシランの加水分解溶液に溶解した状態でも、界面活性剤が何れの状態であっても、上記に示した範囲で添加されるのであればよい。界面活性剤を添加して得られた前記前駆体溶液を乾燥後、焼成あるいは抽出により界面活性剤を除去することによって撥水性多孔質シリカを得ることができる。

【0034】前記前駆体溶液を基材に塗布して乾燥後、焼成あるいは抽出により界面活性剤を除去することによって撥水性多孔質シリカフィルムを得ることができる。乾燥条件は特に限定されず、溶媒が蒸発できればよい。特に目的とする撥水性多孔質シリカが粉体の場合には、噴霧乾燥することが好ましい。また、焼成条件も特に限定されず、界面活性剤が除去できる温度であればよい。焼成雰囲気も、大気中、不活性ガス中、真空中のいずれでもよい。

【0035】得られた多孔質シリカは、触媒担体やフィルターとして応用することができる。また、得られた多孔質シリカフィルムは、自立した状態でも、基材に固着した状態でも、高い撥水性を有し、透明にできるため層間絶縁膜、分子記録媒体、透明導電性フィルム、固体電解質、光導波路、LCD用カラー部材などの光機能材料、電子機能材料として応用できる。特に、層間絶縁膜には、強度、耐熱性、低誘電率（高空隙率）が求められており、このような均一な細孔を有する撥水性多孔質シリカフィルムは有望である。

【0036】なお、本発明において「撥水性」とは、フィルムあるいは粉体状の多孔質シリカを25℃で相対湿度90%の窒素雰囲気中に充分さらした後、乾燥窒素雰囲気に戻すという操作を繰り返しても、水分吸着による重量変化や構造崩壊が実質上見られない状態であることをいう。したがって、水分吸着による重量変化が小さいほど撥水性が高いことを意味するため、重量変化は小さいほど好ましく、特に重量変化が3重量%以下となることが好ましい。

【0037】撥水性多孔質シリカをフィルムに形成する

場合の基材としては、一般的に用いられるものであれば何れのものも使用できる。たとえば、ガラス、石英、シリコンウエハー、ステンレス等が挙げられる。また、板状、皿状等の何れの形状であってもよい。また、基材に塗布する方法としては、たとえば、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等の一般的な方法が挙げられる。スピンコート法の場合、スピナー上に基材を置き、該基材上に試料を滴下し500～10000rpmで回転させることにより、均一な膜厚の撥水性多孔質シリカフィルムを得ることができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例を用いてさらに本発明を詳細に説明する。

〈吸湿試験〉なお、実施例において吸湿試験は以下のようにして行った。最初に試料を400℃で焼成し、焼成後の試料を室温、乾燥窒素気流中で恒量になるまで静置した。次に、該試料を相対湿度90%の窒素雰囲気下で10分間静置した後、再び、室温、乾燥窒素気流中に戻して恒量になるまで静置した。これを20回繰り返して、乾燥窒素気流中で恒量になった際の重量を測定し、最初の重量との差から、重量変化を求めた。

【0039】この吸湿試験により、試料の重量が増えることは、すなわち試料の吸着水が増加することを意味し、重量変化が小さいほど撥水性が高いことを意味する。

【0040】

【実施例1】テトラエトキシシラン7.0g、トリエトキシフルオロシラン0.3gおよび1-プロパノール17mLを混合し攪拌した。1N塩酸0.4mLおよび水2.0mLを添加しさらに攪拌した。次いで、2-ブタノール9.0mLを添加し、水4.5mLに溶解した塩化セチルトリメチルアンモニウム0.95gを混合した。2時間攪拌後、透明、均一な前駆体溶液が得られた。この前駆体溶液をガラス板表面上に数滴のせ、10秒間、2000rpmで回転させガラス板表面にフィルムを調製した。得られたフィルムは、X線回折法により面間隔3.5nmの周期的配列の構造を有することがわかった。

【0041】さらに、フィルムは乾燥後、400℃で焼成した後でも、X線回折法により面間隔2.9nmの周期的な配列の構造を保持しており、断面写真により、細孔はヘキサゴナル配列構造であることを確認した。膜厚計により得られたフィルムを測定した結果、0.2μmの均一な膜厚を持つことがわかった。また、得られたフィルムの吸湿試験では重量変化は実質的に0重量%であり、撥水性が高い多孔質フィルムであることがわかった。

【0042】この多孔質フィルムの撥水性は、また、24時間40℃の加湿器内で、フィルムに水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量を四重極質量分析器（以下Q-massという。）で分析した結果、水分放出が見られないことから確かめられ、このフィルム細孔内

には実質的に水が吸着されていないことがわかった。

【0043】

【比較例1】実施例1と同様の操作で、トリエトキシフルオロシランを加えずにガラス板表面にフィルムを調製した。400℃で焼成後のフィルムはX線回折法により、面間隔2.8nmの周期的配列の構造であり、断面写真により、細孔はヘキサゴナル配列構造であることを確認した。このフィルムの吸湿試験では、次第に重量が増大し、20回終了後には8重量%の重量増加が見られた。これにより、このフィルムは撥水性が乏しく、水が吸着していくことがわかった。

【0044】また、このフィルムに24時間40℃の加湿器内で水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量をQ-massで分析した結果、水分放出が大きいことから、フィルム細孔内に水が吸着されていることがわかった。

【0045】

【実施例2】実施例1と同様の操作で調製した前駆体溶液を噴霧乾燥し、乾燥粉体を得た。得られた粉体はX線回折法により面間隔3.5nmの周期的なヘキサゴナル配列構造を有することがわかった。さらに粉体は乾燥後、400℃で焼成した後も、X線回折法により、面間隔2.8nmの周期的なヘキサゴナル構造を保持していることがわかった。また、元素分析により粉体中にはフッ素原子が1.04重量%存在すること、およびナトリウム原子については検出限界以下(10ppb以下)であることが確認された。また、この粉体の吸湿試験では、重量変化は実質的に0重量%であり、撥水性が高い多孔質シリカであることがわかった。

【0046】さらに、24時間40℃の加湿器内で粉体に水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量をQ-massで分析した結果、水分放出が見られないことから、この粉体細孔内には実質的に水が吸着されていないことがわかった。

【0047】

【比較例2】90gの水に水酸化ナトリウム2.16gを溶解させた溶液中にシリカ6gを入れ、80℃で2時間攪拌した。この溶液に臭化セチルトリメチルアンモニウム18.2gを添加し、室温で1時間攪拌した。この溶液にさらに40重量%フッ酸0.68gを水90gに添加した溶液を加え、室温で2時間攪拌した後、オートクレーブ中、100℃で3日間の調製を行った。生成した粉体を濾過し大量の水で洗浄した後、100℃で一昼夜乾燥し、さらに空气中550℃で10時間焼成を行った。得られた粉体はX線回折法により、面間隔3.4nmの周期的なヘキサゴナル構造を有していた。また、元素分析により、粉体中にはフッ素原子が0.68重量%、ナトリウム原子が6.0ppm含まれていることが確認された。

【0048】

【実施例3】実施例1と同様の操作で調製したフィルム

を乾燥後、エタノール溶媒を用いて界面活性剤の抽出を行った。抽出後、得られたフィルムは、X線回折法により実施例1と同様に面間隔3.6nmの周期的配列の構造を保持していた。膜厚計により得られたフィルムを測定した結果、0.2μmの均一な膜厚を持つことがわかった。また、このフィルムの吸湿試験では、重量変化は実質的に0重量%であり、撥水性が高い多孔質フィルムであることがわかった。

【0049】さらに、24時間40℃の加湿器内でこのフィルムに水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量をQ-massで分析した結果、水分放出が見られないことから、フィルム細孔内には実質的に水が吸着されていないことがわかった。

【0050】

【実施例4】実施例1と同様の操作で調製した前駆体溶液をアセチルセルロースフィルム表面上に数滴のせ、10秒間、2000rpmで回転させアセチルセルロースフィルム表面にフィルムを調製した。室温で乾燥後、酢酸メチルでアセチルセルロースフィルムを溶解させ透明な自立膜を得た。得られた自立膜は、X線回折法により実施例1と同じ構造であることがわかった。

【0051】

【実施例5】実施例1と同様の操作で、塩化セチルトリメチルアンモニウムの使用量を0.95gから1.75gに変更してフィルムを調製した。X線回折法により、周期的なキュービック構造を確認した。また、このフィルムの吸湿試験では、重量変化は実質的に0重量%であり、撥水性が高い多孔質フィルムであることがわかった。

【0052】さらに、24時間40℃の加湿器内で、このフィルムに水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量をQ-massで分析した結果、水分放出が見られないことから、フィルム細孔内には実質的に水が吸着されていないことがわかった。

【0053】

【実施例6】実施例1と同様の操作で、塩化セチルトリメチルアンモニウムの使用量を0.95gから0.75gに変更してフィルムを調製した。X線回折法では、規則的な構造を確認できなかったが、断面写真により、ワームライクな配列の構造であることを確認した。また、このフィルムの吸湿試験では、重量変化は実質的に0重量%であり、撥水性が高い多孔質フィルムであることがわかった。

【0054】さらに、24時間40℃の加湿器内でこのフィルムに水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量をQ-massで分析した結果、水分放出が見られないことから、フィルム細孔内には実質的に水が吸着されていないことがわかった。

【0055】

【実施例7】テトラエトキシシラン10.0g、トリエトキシフルオロシラン0.5gおよびエタノール50mLを混合攪拌

した。1 N塩酸1.0 mLおよび水10.0 mLを添加しさらに1時間攪拌した。次いで、エタノール60 mLに溶解したポリ(アルキレンオキサイド) ブロックコポリマー (BAS F社製 Pluronic P123 : $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$) 2.8 gを混合した。2時間攪拌後、透明、均一な前駆体溶液が得られた。この前駆体溶液を、ガラス板表面上に数滴のせ、10秒間、2000rpmで回転させガラス板表面にフィルムを調製した。得られたフィルムのX線回折により、面間隔5.4 nmの周期的配列の構造を有することがわかった。さらに、乾燥後、400℃で焼成した後もX線回折により、フィルムは面間隔5.0 nmの周期的配列の構造を保持しており、断面写真により、細孔はヘキサゴナル配列構造を有していることを確認した。膜厚計により得られたフィルムを測定した結果、0.1 μmの均一な膜厚を持つことがわかった。また、このフィルムの吸湿試験では、重量変化は実質的に0重量%であり、撥水性が高い多孔質フィルムであることがわかった。

【0056】さらに、24時間40℃の加湿器内でこのフィルムに水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量をQ-massで分析した結果、水分放出が見られないことから、フィルム細孔内に実質的に水が吸着されていないことがわかった。

【0057】

【比較例3】実施例7と同様の操作で、トリエトキシフルオロシランを加えずにガラス板表面にフィルムを調製した。X線回折法により、フィルムは周期的配列の構造であり、断面写真により、細孔はヘキサゴナル配列構造であることを確認した。このフィルムの吸湿試験では、次第に重量が増大し、20回終了後には9重量%の重量増加が見られた。これにより、このフィルムは撥水性が乏しく、水が吸着していくことがわかった。

【0058】また、このフィルムに24時間40℃の加湿器内で水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量をQ-massで分析した結果、水分放出が大きいことから、フィルム細孔内に水が吸着していることがわかった。

【0059】

【実施例8】実施例7と同様の操作で調製した前駆体溶液を噴霧乾燥し、乾燥粉体を得た。得られた粉体はX線回折により、面間隔5.3 nmの周期的配列の構造を有することがわかった。さらに、乾燥後、400℃で焼成した後も、X線回折により、粉体は面間隔4.9 nmの周期的なヘキサゴナル構造を保持していた。また、元素分析により粉体中にはフッ素原子が1.36重量%存在することが、ナトリウム原子については検出限界以下(10ppb以下)であることが確認された。

【0060】

【実施例9】実施例7と同様の操作で調製したフィルムを乾燥後、エタノール溶媒を用いて界面活性剤の抽出を

行った。抽出後、得られたフィルムは、X線回折法により実施例7と同様に面間隔5.4 nmの周期的配列の構造を保持していた。膜厚計により、得られたフィルムを測定した結果、0.1 μmの均一な膜厚を持つことがわかった。また、このフィルムの吸湿試験では、重量変化は実質的に0重量%であり、撥水性が高い多孔質フィルムであることがわかった。

【0061】さらに、24時間40℃の加湿器内でこのフィルムに水を飽和吸着させた後、真空下で加熱した際の水分放出量をQ-massで分析した結果、水分放出が見られないことから、フィルム細孔内に実質的に水が吸着されていないことがわかった。

【0062】

【実施例10】実施例7と同様の操作で調製した前駆体溶液をアセチルセルロースフィルム表面に数滴のせ、10秒間、2000rpmで回転させフィルムを調製した。室温で乾燥後、酢酸メチルでアセチルセルロースフィルムを溶解させ透明な自立膜を得た。得られた自立膜は、X線回折法により実施例7と同じ構造であることがわかった。

【0063】

【実施例11】実施例1と同様の操作で調製した前駆体溶液を誘電率測定用の低抵抗p型シリコンウェハー上に数滴のせ、2000rpmで10秒間、回転させフィルムを調製した。400℃で焼成後、X線回折法により、フィルムは面間隔2.9 nmの周期的配列の構造を保持しており、断面写真により、細孔はヘキサゴナル配列構造であることを確認した。

【0064】また、表面および裏面電極を蒸着形成して、窒素雰囲気中、周波数1 MHzの条件で比誘電率を測定したところ、10点測定平均で2.4という値を得た。

【0065】

【比較例4】比較例1と同様の操作で得られた多孔質シリカフィルムの比誘電率を測定した。測定は実施例11と同様に行い、比誘電率は3.5であった。

【0066】

【実施例12】実施例1と同様の操作で、調製した前駆体溶液を、ソース/ドレイン領域およびゲート電極を形成したランジスタとしたシリコンウェハー表面上に数滴のせ、10秒間、2000rpmで回転させシリコンウェハー表面に塗付した。その後、窒素雰囲気下、400℃で1時間加熱処理し、層間絶縁膜とした。この層間絶縁膜は、断面写真により観察した結果、面間隔がおおよそ3 nmで細孔が周期的なヘキサゴナル配列構造をした多孔質シリカ膜であることを確認した。

【0067】

【発明の効果】光機能材料や電子機能材料に応用可能な、均一な細孔を持つ撥水性多孔質シリカフィルム、およびその製造方法を提供することが可能となった。本発明の撥水性多孔質シリカフィルムは、その撥水性により

細孔の周期的な構造を保持することができ、その結果、
誘電率を低くできるため、層間絶縁膜として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 窪田 武司
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内
(72)発明者 蔵野 義人
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

(72)発明者 村上 雅美
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内
Fターム(参考) 4G072 AA08 AA25 BB15 GG01 GG03
HH28 HH30 KK01 LL14 MM04
MM32 MM36 QQ07 RR05 TT08
UU15 UU30
5F058 AC03 AF04 BC05 BF46
5H018 AA01 AS01 EE12 HH04